

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 3/02, 89/00, 97/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02596 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03922 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juni 1998 (26.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 29 268.2 9. Juli 1997 (09.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENGS, Holger [DE/DE]; Bindingstrasse 3, D-60598 Frankfurt (DE). BÖHM, Gitta [DE/DE]; Im Burgfeld 243, D-60439 Frankfurt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: BIOPOLYMER-BASED THERMOPLASTIC MIXTURE FOR PRODUCING BIODEGRADABLE SHAPED BODIES (54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE MISCHUNG AUF BASIS VON BIOPOLYMEREN ZUR HERSTELLUNG VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN FORMKÖRPERN (57) Abstract <p>The invention relates to a biopolymer-based thermoplastic mixture for producing biodegradable shaped bodies with improved properties and to the production and use of said mixture. The inventive biopolymer-based, especially starch-based thermoplastic mixture is characterised in that it contains lignin, and is used for producing biodegradable shaped bodies with improved properties, preferably improved mechanical properties. The mixture is preferably obtained by providing and mixing together the following: A) 100 parts by weight of one or several physiologically suitable, biodegradable polymeric materials which can be processed thermoplastically from the group of polysaccharides and proteins; preferably of at least one starch of choice which is native, chemically modified, fermentative, recombinant and/or produced by biotransformation and/or of derivatives of said starches; B) 10 to 100 parts by weight of water; C) 1 to 100 parts by weight of lignin; D) optionally, up to 50 parts by weight of at least one plasticiser; and E) optionally, up to 200 parts by weight, preferably not more than 100 parts by weight of other usual additives. The constituents are thermoplasticised through the introduction of thermal and mechanical energy into the mixture, preferably at a high temperature with shearing forces being exerted on the mixture at the same time. The use of lignin with biopolymer-based, especially starch-based thermoplastic materials surprisingly produces improved thermoplastic materials which have advantages, especially in terms of their mechanical properties or other useful properties.</p> (57) Zusammenfassung <p>Eine erfindungsgemäße thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren, insbesondere auf Stärkebasis, kennzeichnet sich durch einen Gehalt an Lignin und dient zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern mit verbesserten Eigenschaften, vorzugsweise verbesserten mechanischen Eigenschaften. Die Mischung wird vorzugsweise dadurch erhalten, daß man A) 100 Gew.-Teile eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer polymerer Materialien aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine, vorzugsweise wenigstens einer beliebigen nativen, chemisch modifizierten, fermentativen, rekombinanten und/oder durch Biotransformation hergestellten Stärke und/oder von Derivaten der genannten Stärken; B) 10 bis 100 Gewichtsteile Wasser; C) 1 bis 100 Gewichtsteile Lignin; D) gegebenenfalls bis 50 Gewichtsteile mindestens eines Weichmachers; und E) gegebenenfalls bis zu 200 Gewichtsteile, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-Teile weiterer üblicher Zusätze; bereitstellt und miteinander vermischt, wobei man die Komponenten unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie in die Mischung, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften auf die Mischung, thermoplastifiziert. Die Verwendung von Lignin mit thermoplastischen Werkstoffen auf Basis von Biopolymeren, insbesondere auf Stärkebasis führt überraschend zu verbesserten thermoplastischen Werkstoffen, die insbesondere hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften oder weiteren Gebrauchseigenschaften Vorteile aufweisen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

THERMOPLASTISCHE MISCHUNG AUF BASIS VON BIOPOLYMEREN ZUR HERSTELLUNG VON BIOLOGISCH ABBAUBAREN FORMKÖRPERN

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der thermoplastischen Verarbeitung von polymeren Materialien. Insbesondere betrifft die Erfindung thermoplastische Mischungen auf Basis von Biopolymeren, vorzugsweise Stärke, die Herstellung solcher Mischungen sowie die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern wie Formteilen oder Folien, welche verbesserte Eigenschaften, beispielsweise verbesserte mechanische Eigenschaften, aufweisen.

Das technische Gebiet der Biopolymeren erfreut sich vor allem aufgrund von ökologischen Gesichtspunkten eines stetig wachsenden Interesses.

Biopolymere, wie etwa Polysaccharide und Proteine besitzen als biokompatible Materialien den großen Vorteil einer grundsätzlich guten biologischen Abbaubarkeit und Verträglichkeit. Im Zuge des vermehrten Einsatzes von sog. hydrophilen Polymeren als natürliche und damit physiologisch verträgliche und abbaubare Kunststoffe für vielfältigste Anwendungsbereiche, werden auch erhebliche Anstrengungen unternommen, solche Biopolymere, unter anderem auch Stärke, mittels der bekannten Kunststoffverarbeitungstechniken zu verarbeiten, d.h. beispielsweise mittels Spritzguß und Extrusion. Allerdings mangelt es daraus hergestellten Produkten, wie Formteilen oder Folien, häufig an ausreichenden mechanischen Eigenschaften, wie zum Beispiel an einer hinreichenden Festigkeit oder aber auch an einer ökonomischen Bereitstellung entsprechender Ausgangsmaterialien.

Abhilfe kann bedingt durch chemische Abwandlung der Biopolymere geschaffen werden. So gibt es in großer Zahl Reaktionen, die zur Modifikation von beispielsweise

se Stärke eingesetzt werden. Darunter fallen oxidative Prozesse, polymeranaloge Umsetzungen mit organischen Chemikalien oder Vernetzungsreaktionen.

Bei der Weiterverarbeitung von Biopolymermischungen, insbesondere Stärkemischungen, mittels herkömmlicher Polymerprozeßtechnologie ist in den überwiegenden Fällen ein Aufschmelzen der Polymermischung von Interesse (z.B. Spritzguß, Blasformung, Extrusion, Coextrusion, Blasextrusion). Dafür ist ein thermoplastisches Verhalten der Formmassen auf Basis von Biopolymeren erforderlich.

- 10 Häufig sind jedoch Stoffe, die man zur besseren Plastifizierung der thermoplastischen Mischungen einsetzen muß, nachteilig für die mechanischen Eigenschaften der aus den thermoplastischen Mischung gefertigten Produkte. Versucht man zum Beispiel, das thermoplastische Verhalten beispielsweise von Stärke durch Vernetzung zu verbessern, wobei oftmals bifunktionelle Moleküle auf der Basis von Aldehy-
- 15 den eine wichtige Rolle spielen, wie etwa Glyoxal, Glutardialdehyd, Dialdehydstärke, aber auch auf der Basis von Diisocyanaten, Epoxiden, Epichlorhydrin, Diester, etc., kann es bei einem zu hohen Gehalt an Vernetzer dazu kommen, daß das Ausmaß der Vernetzungsreaktion dem gewünschten Effekt, welcher in einer besseren Plastifizierung der Stärke besteht, entgegenwirkt. Insbesondere resultiert eine stärkere
- 20 Vernetzung in einem unlöslichen aber quellbaren Produkt.

Zum speziellen Stand der Technik bezüglich thermoplastischer Stärkematerialien werden die Druckschriften

- 25 WO 90/05161 (PCT/CH89/00185) = D1,
DE-A 39 31 363 = D2,
DE 44 12 136 = D3 und
DE 42 07 131 = D4
genannt.

D1 beschreibt die Herstellung thermoplastisch verarbeitbarer Stärke durch Beimischung eines Zuschlagstoffes zu im wesentlichen nativer oder natürlicher Stärke und Schmelzen des Gemisches durch Zuführen von Wärme und mechanischer Energie. Beim Zuschlagstoff handelt es sich um eine Substanz, welche die Schmelztemperatur der Stärke erniedrigt, so daß die Schmelztemperatur der Stärke zusammen mit diesem Zuschlagstoff unterhalb der Zersetzungstemperatur der Stärke liegt. Konkret handelt es sich beim Zuschlagstoff beispielsweise um DMSO, 1,3-Butandiol, Glyzerin, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Diglycerid, Diglycolether, Formamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid,, N,N'-Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid, N-Methylacetamid. Die D1 schlägt außerdem den Zusatz eines Vernetzungsmittels aus der Gruppe der zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren und/oder Anhydride, der Halogenide und/oder Säureamide von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, der Derivate von zwei- oder mehrwertigen anorganischen Säuren, der Epoxide, Formaldehyd, der Harnstoffderivate, der Divinylsulfone, der Isocyanate, der ein- oder mehrwertigen Oxoverbindungen sowie Cyanamid vor.

D2 bezieht sich auf ein Verfahren, zur Reduktion der Quellbarkeit von Stärke durch Modifikation, dergestalt daß ein Vernetzungsreagenz pur oder in verkapselter Form hinzugegeben wird, und die Vernetzungsreaktion durch anschließendes Tempern bei erhöhter Temperatur erreicht wird. Die eingesetzten Vernetzungsmittel sind u.a. Harnstoffderivate, Urotropin, Trioxan, Di- oder Polyepoxide, Di- oder Polychlorhydridine, Di- oder Polyisocyanate, Kohlensäurederivate, Di-Ester oder auch anorganische Polysäuren, wie Phosphorsäuren oder Borsäuren. Die beschriebenen Mischungen zeichnen sich dadurch aus, daß sehr hohe Gewichtsverhältnisse an Vernetzer eingesetzt werden (zwischen 10 und 100 Gew. %), um durch die anschließende thermische Behandlung eine entsprechende Erhöhung der mechanischen Stabilität zu erzielen.

Verwendung findet Lignin u.a. in Adhäsiven und Leimen, wie bspw. in D3 beschrieben. Die heterogene Mischung von Ligningsulfonat mit Kolophoniumharz und Stärke

liefert in wäßriger Dispersion ein Leimungsmittel für die Oberflächen- und Massenleimung.

D4 beschreibt die Verwendung flüssiger Raucharomen bei der Herstellung von tubularen Viskosehüllen für die Lebensmittelverpackung durch Fällungsprozesse, mit dem Ziel insbesondere Fleischprodukten ein charakteristisches Eigenschaftsprofil zu verleihen. Nachteilig ist, daß das Flüssigaroma durch weitere Arbeitsschritte nach dem Herstellungsprozeß aufgebracht werden muß.

10 Angesichts des hierin angegebenen und diskutierten Standes der Technik war es mithin Aufgabe der Erfindung, eine thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren, vorzugsweise Stärke, zur Verfügung zu stellen, welche die Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern mit verbesserten Eigenschaften, vorzugsweise besseren mechanischen Eigenschaften gestattet.

15 Aufgabe der Erfindung war auch ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastischen Mischung für Extrudate oder Granulate sowie die Verwendung der thermoplastischen Mischung.

20 Gelöst werden diese Aufgaben durch eine Mischung mit den Merkmalen des Anspruches 1. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Produktansprüche. In verfahrenstechnischer Hinsicht löst der Gegenstand des Anspruchs 12 die bis zur Erfindung bestehenden Probleme. Vorteilhafte Modifikationen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf den unabhängigen Verfahrensanspruch rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Eine Reihe von Verwendungen der erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Mischungen auf Biopolymer-, vorzugsweise Stärkebasis geben die einzelnen nebeneinander geordneten Verwendungsansprüche an.

30 Dadurch, daß eine thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren einen Gehalt an einer wirksamen Menge Lignin aufweist, gelingt es in nicht ohne weiteres vorhersehbarer Weise, mit je nach beabsichtigter Anwendung unterschiedlich hohen

Ligninanteilen, die Eigenschaften solcher Materialien zu modifizieren. Insbesondere bei Folienanwendungen lassen sich positive Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften und weitere Gebrauchseigenschaften, wie den Geruch der Folie, feststellen.

5

Aufgrund des natürlichen Charakters des Zuschlagstoffes Lignin ist auch ein Einsatz im Lebensmittelbereich möglich.

10 Dabei verleiht Lignin sowohl der thermoplastischen Formmasse selbst als auch den daraus gefertigten Formkörpern jedweder Art aufgrund seiner chemischen Natur einen angenehmen aromatischen Geruch. Besonders bei der Herstellung von Folien und Filmen macht sich dieser nicht im voraus zu ersehende Effekt positiv bemerkbar, so daß eine Verwendung unter dem Aspekt des Einsatzes als Aromakomponente oder Rauchersatz in Betracht kommt.

15

Neben der Beeinflussung von Aussehen, Geruch und Geschmack ist ein positiver Einfluß auf das Konservierungsverhalten der thermoplastischen Formmassen, sowie daraus resultierender Formkörper und Folien nicht auszuschließen.

20 Aufgrund der erfindungsgemäß notwendigen Verarbeitungstemperaturen war nicht ohne weiteres vorhersehbar, daß sich ein derartiger positiver Effekt durch die Verwendung von Lignin und seinen Derivaten ergibt.

25 Die Erfindung besteht somit vor allem im Einsatz und der Verwendung von Lignin zur Modifizierung von thermoplastisch verarbeitbaren Materialien, wie Proteinen und/oder Polysacchariden. Dabei ist es bislang trotz der Allgegenwart des Lignins in der Natur von der Fachwelt bis zur Erfindung überraschender Weise noch nicht in Betracht gezogen worden, daß die Kombination eines aus Holz separierten natürlichen Materials, nämlich Lignin, mit Proteinen und/oder Polysacchariden, vorzugsweise Polysacchariden, vor allem Stärke und seinen Derivaten, zu einer vorteilhaften Modifizierung von thermoplastischen Mischungen führt, welche diese Biopolyme-

30

re enthalten, und zur Verbesserung der Eigenschaften daraus hergestellter Produkte.

- Neben den genannten Verbesserungen der Eigenschaften der Produkte ist ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß ein bisher nicht genutzter Abfallstoff aus der Papierherstellung einer sinnvollen Verwendung zugeführt wird. Dabei wird neben dem Kostenaspekt durch die günstigen Estandskosten des Lignins auch ein Beitrag zu einer nachhaltigen Entwicklung geleistet.
- 10 Besonders Vorteilhaft für die thermoplastischen Mischungen der Erfindung sind unter anderem die bei Addition von Wasser auftretende thermoplastischen Eigenschaften des Lignins, sowie seine stabilisierenden Effekte in Kombination mit Biopolymeren, vorzugsweise Polysacchariden.
- 15 Darüber hinaus ist es durch den Einsatz von Lignin in thermoplastischen Formmassen möglich, auf die Zugabe eines Weichmachers zu verzichten. Lignin hat somit auch weichmachende Eigenschaften.

In ganz besonders bevorzugter Ausführungsform basieren die thermoplastischen Mischungen der Erfindung auf Stärke.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung der Erfindung sieht weiterhin vor, daß das Gewichtsverhältnis von Lignin zu Biopolymer, vorzugsweise Stärke, im Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 100 und 1 : 2, ist.

25

Weiters ist es besonders vorteilhaft, daß das Biopolymer native, chemisch modifizierte, fermentativ erhaltene, rekombinant erhaltene und/oder durch Biotransformation hergestellte Stärke oder ein Polysaccharid ist, daß es ein Derivat der genannten Stärkesorten ist oder daß es sich um Mischungen von einer oder mehreren der vor-

30 genannten Stärken und/oder Derivaten von Stärke handelt.

Beste thermoplastische Modifikationen der Biopolymeren werden insbesondere dann erhalten, wenn das Lignin ein Alkali-Lignin ist.

Von besonderem Interesse für die Erfindung sind thermoplastische Mischungen aufweisend

- A) 33 - 90 Gew.-% (w/w) eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer, polymerer Materialien (Biopolymere) ausgewählt aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine;
 - B) 5 - 35 Gew.-% (w/w) Wasser;
 - 10 C) 0,5 - 33 Gew.-% (w/w) Lignin;
- wobei die Komponenten A) bis E) zusammen 100 Gew.-% ergeben;
sowie gegebenenfalls bis
- D) 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C), eines oder mehrerer Weichmacher; und
 - 15 E) bis 200 Gewichtsteile, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C), weiterer üblicher Zusätze.

Hiermit werden thermoplastisch verarbeitbare biopolymerbasierte, bevorzugt stärkebasierte, Mischungen zur Verfügung gestellt, die über eine ausgezeichnete thermoplastische Verarbeitbarkeit verfügen, die zu Formteilen verarbeitet werden können, welche über hervorragende mechanische Eigenschaften verfügen und die trotzdem leicht biologisch abbaubar, beispielsweise verrott- oder kompostierbar sind.

25 Außerdem sind die Produkte, wie Formkörper oder Folien, im wesentlichen biokompatibel und gegebenenfalls eßbar, was den Weg zu eßbaren Verpackungen, also insbesondere Lebensmittelverpackungen, ebnet.

Unter Lebensmittelverpackungen sind dabei sowohl Umverpackungen zu verstehen, die mit dem Lebensmittel nur temporären Kontakt haben, als auch Verpackungen, wie Schläuche, Hüllen oder Überzüge, die an ihrer Innenoberfläche ständigen Kon-

takt mit dem Lebensmittel haben und daher auch bei der Nahrungsmittelaufnahme mit zu sich genommen werden können. Die Verpackungen eignen sich daher neben anderen für Obst, Eier, Käse, Bonbonwaren, Kuchen, Kekse oder Brausetabletten, Getränke, Fleisch, Wurstwaren und Fleischbrät.

5

Der Einsatz der aus den thermoplastischen Formmassen gemäß der Erfindung erhältlichen Formkörper ist dabei nicht auf die Verwendung in Kombination mit temporären Produkten beschränkt, sondern kann auch auf den temporären Einsatz zum Schutz von Gebrauchsgegenständen und Investitionsgütern bei Transport oder Lagerung angewendet werden. Insbesondere ist hier an den Schutz vor klimatischen Einflüssen zu denken, wie sie etwa beim überseeischen Transport von Automobilen auftreten.

Insbesondere wurde nun überraschend festgestellt, daß beim Einsatz von besonderen, definierten Zuschlagstoffen, wie Lignin, unter speziellen Bedingungen Effekte erzielt werden, welche die Biopolymere, vorzugsweise die Stärke, zwar einerseits modifizieren, andererseits jedoch eine Weiterverarbeitung des Biopolymers, insbesondere der Stärke mit üblichen thermoplastischen Kunststoffverarbeitungstechniken zulassen.

20

Unter den besonderen erfindungsgemäßen Bedingungen läßt sich die Modifizierungs-Reaktion während der Verarbeitung durchführen. Dabei übt der erfindungsgemäße Zuschlagstoff auch bereits in geringen Konzentrationen einen positiven Einfluß auf die Eigenschaften und die Verarbeitbarkeit von thermoplastischen Mischungen auf Basis von Biopolymeren aus.

Die Komponente A) der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung auf Basis von Biopolymeren.

30 Die Komponente A) der erfindungsgemäßen thermoplastisch verarbeitbaren Mischung ist eine essentielle Komponente.

Es handelt sich um Biopolymere, worunter im Sprachgebrauch der Erfindung genauer bevorzugt physiologisch unbedenkliche, im wesentlichen auch biologisch abbaubare, thermoplastisch verarbeitbare, polymere Materialien zu verstehen sind, welche in Mengen zwischen 33 und 90 Gew.-% in der Mischung der Erfindung enthalten sein können. Auch Mischungen von zwei oder mehreren solcher Verbindungen kommen als Komponente A) in Frage.

Eine Gruppe von Materialien, die diesen Anforderungen entspricht, ist die Gruppe der Proteine.

Zu im Rahmen der Erfindung mit Erfolg einsetzbaren Komponenten A) gehören unter anderem Gelatine, pflanzliche Proteine, wie Sonnenblumenprotein, Sojaprotein, Baumwollsaamenprotein, Erdnußprotein, Rapssamenprotein, Plasmaproteine, Eiweiß, Eigelb und ähnliche.

Günstige Mischungen ergeben auch Zein, Gluten (Mais, Kartoffel), Albumin, Casein, Kreatin, Kollagen, Elastin, Fibroin und/oder Molkeprotein.

Von Interesse als Komponente A) sind insbesondere auch Polysaccharide.

Vorzugsweise werden wasserlösliche Polysaccharide wie Alginsäure und ihre Salze, Carrageenane, Furcellaran, Guar Gum, Agar-Agar, Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacauth), Tamarind Gum, Xanthan Gum, Aralia Gum, Johannesbrot Gum ('locust bean gum'), Arabinogalactan, Pullulan, Chitosan, Dextrine, Cellulose eingesetzt.

Günstig können sich auch Gehalte von Lentinan, Laminarin, Chitin, Heparin, Inulin, Agarose, Galactane, Hyaluronsäure, Dextranen, Dextrinen und/oder Glykogen auswirken.

Ganz besonders zweckmäßige Mischungen ergeben sich dann, wenn es sich bei der Komponente A) um ein oder mehrere Stärken, eines oder mehrere ihrer Derivate oder um Mischungen von Stärke und Stärkederivaten handelt.

- 5 Bevorzugt sind für die Komponente A) vor allem auch Mischungen der genannten Stärken oder Stärkederivate untereinander und mit anderen Polysacchariden und/oder Proteinen.

10 Eine wichtige Gruppe von Stärken umfaßt die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnenen Stärken. Hierzu zählen unter anderem Stärken aus Knollen, wie Kartoffeln, Maniok, Maranta, Batata, aus Samen wie Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum, aus Früchten, wie Kastanien, Eichen, Bohnen, Erbsen, u. a. Hülsenfrüchten, Bananen, sowie aus Pflanzenmark, z.B. der Sagopalme.

- 15 Die im Rahmen der Erfindung verwendbaren Stärken bestehen im wesentlichen aus Amylose und Amylopektin, in wechselnden Mengen-Verhältnissen (je nach Ursprung).

20 Besonders gute Ergebnisse erzielt man unter anderem mit Stärken aus Kartoffeln (z.B. [®]Toffena der Fa. Südstärke) und Mais (z.B. Maize Starch der Fa. National Starch) oder auch Polyglucanen, die sich durch einen perfekt linearen Aufbau der Polymere auszeichnen.

25 Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß nützlichen Stärken können über einen weiten Bereich variieren. Einsetzbar sind als Basis der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung solche Stärken, die im wesentlichen aus einem Gemisch von Amylose und Amylopektin bestehen, mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwischen 5×10^4 und 1×10^7 . Bevorzugt werden längerkettige Polymere mit Molekulargewichten M_w zwischen 1×10^6 und 5×10^6 .

Bevorzugt werden weiterhin auch lineare Stärken, vorzugsweise Polyglucane, insbesondere 1,4- α -D-Polyglucan, mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwischen 5×10^2 und 1×10^5 , bevorzugt mit Molekulargewichten M_w zwischen 1×10^3 und 5×10^4 .

- 5 Neben Formmassen auf Basis von Stärken nativen pflanzlichen Ursprungs gehören zur Erfindung auch solche thermoplastischen Mischungen oder Formmassen mit Stärken, die chemisch modifiziert sind, fermentativ gewonnen wurden, rekombinanten Ursprungs sind oder durch Biotransformation (auch: Biokatalyse) hergestellt wurden.

10

Unter „chemisch modifizierten Stärken“ versteht die Erfindung solche Stärken, bei denen auf chemischem Wege die Eigenschaften im Vergleich zu den natürlichen Eigenschaften verändert wurden. Dies wird im wesentlichen durch polymeranaloge Umsetzungen erreicht, bei denen Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidationsmitteln behandelt wird. Dabei werden vorzugsweise die Hydroxygruppen der Polyglucane der Stärke durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation umgewandelt oder die Modifizierung beruht auf einer radikalisch initiierten Propfcopolymerisation von copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren auf das Stärkerückgrat.

15

20

Zu besonderen chemisch modifizierten Stärken gehören unter anderem Stärkeester, wie Xanthogenate, Acetate, Phosphate, Sulfate, Nitrate, Stärkeether, wie z. B. nichtionische, anionische oder kationische Stärkeether, oxidierte Stärken, wie etwa Dialdehydstärke, Carboxystärke, Persulfat-abgebaute Stärken und ähnliche Substanzen.

25

„Fermentative Stärken“ sind im Sprachgebrauch der Erfindung Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur vorkommender Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen Prozessen umfassen neben anderen Gum Arabicum und ver-

30

wandte Polysaccharide (Gellan Gum, Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacauth), Xanthan, Emulsan, Rhamsan, Wellan, Schizophyllan, Polygalacturonate, Laminarin, Amylose, Amylopektin und Pektine.

- 5 „Stärken rekombinanten Ursprungs“ oder „rekombinante Stärken“ meint im einzelnen Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur nicht vorkommender Organismen, aber unter Zuhilfenahme von gentechnischen Methoden modifizierten natürlichen Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen ge-
10 wonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen, gentechnisch modifizierten Prozessen sind neben anderen Amylose, Amylopektin und Polyglucane.

- „Durch Biotransformation hergestellte Stärken“ bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß Stärken, Amylose, Amylopektin oder Polyglucane durch katalytische Reaktion
15 von monomeren Grundbausteinen, im allgemeinen oligomeren Sacchariden, insbesondere Mono- und Disacchariden, hergestellt werden, indem ein Biokatalysator (auch: Enzym) unter speziellen Bedingungen verwendet wird. Beispiele für Stärken aus biokatalytischen Prozessen sind neben anderen Polyglucan und modifizierte Polyglucane, Polyfructan und modifizierte Polyfructane.

- 20 Schließlich lassen sich auch unter Verwendung von Derivaten der einzelnen genannten Stärken vorteilhafte thermoplastische Mischungen erhalten. Dabei bedeuten die Begriffe „Derivate von Stärken“ oder „Stärkederivate“ ganz allgemein modifizierte Stärken, d. h. solche Stärken, bei denen zur Veränderung ihrer Eigenschaften
25 das natürliche Amylose/Amylopektin-Verhältnis verändert wurde, eine Vorverkleisterung durchgeführt wurde, die einem partiellen hydrolytischen Abbau unterzogen wurden oder die chemisch derivatisiert wurden.

- Zu besonderen Derivaten von Stärken gehören unter anderem oxidierte Stärken,
30 z.B. Dialdehydstärke oder sonstige Oxidationsprodukte mit Carboxylfunktionen, oder native ionische Stärken (z.B. mit Phosphatgruppen) oder ionisch weiter modifizierte

Stärken, wobei sowohl anionische als auch kationische Modifizierungen gemeint sind.

Besonders günstige thermoplastische Mischungen werden erhalten, wenn Stärken eingesetzt werden, die nur einen geringen Anteil anderer Verbindungen, die nicht den Sacchariden zuzurechnen sind (z.B. Proteine, Fette, Öle), aufweisen (z.B. insbesondere Kartoffelstärke), oder ionische Stärken als Grundmaterial oder als Beimischung verwendet werden und/oder durch ihre Einheitlichkeit hinsichtlich der Struktur, des Molekulargewichts und der Reinheit herausragende Polyglucane, z.B. durch Biotransformation hergestelltes 1,4- α -D-Polyglucan, als Stärkebasis eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Mischung wird rechnerisch bezüglich der Komponente A) oder eines Gemisches aus Komponenten A) auf einen Wassergehalt von Null Prozent korrigiert. D. h., der Wassergehalt der Komponente A) wird bestimmt und bei der Bemessung von 100 Gewichtsteilen entsprechend abgezogen, aber bei der Bemessung der Komponente B) berücksichtigt.

Die Komponente B) der erfindungsgemäßen Stärkemischung

Die Komponente B) der erfindungsgemäßen Mischung ist eine essentielle Komponente.

Wasser ist in einer Menge von 5 bis 35 Gewichtsprozent (w/w) in der Mischung der Erfindung enthalten. Ist die Menge an Wasser unterhalb von 5 Gewichtsprozent, so ist die Destrukturierung und Homogenisierung der Mischung unzureichend. Ist der Wassergehalt höher als 35 Gewichtsprozent, so besteht die Gefahr, daß die Viskosität der Mischung zu niedrig ist.

Bevorzugte Wassergehalte liegen etwa zwischen 7,5 und 30 Gewichtsprozent (w/w), besonders zweckmäßig sind Wasseranteile zwischen 10 und 25 Gewichtsprozent.

In diesen bevorzugten Bereichen findet eine optimale Plastifizierung der Mischung, d. h. Destrukturierung der Biopolymeren, Homogenisierung der Mischung sowie deren Thermoplastifizierung statt.

- 5 Die Wassermenge B) beinhaltet neben tatsächlich zugefügtem Wasser auch die rechnerisch zu berücksichtigenden Wassergehalte anderer Komponenten, insbesondere die Menge von in der Komponente A) gebundenem oder enthaltenem Wasser oder gegebenenfalls in den Verbindungen C), D) und E) gebundenes oder enthaltenes Wasser.

10

Die Natur der Komponente B) ist im wesentlichen nicht weiter kritisch. Man kann VE-Wasser, deionisiertes Wasser aber auch genauso gut Leitungswasser oder Wasser anderen Ursprungs einsetzen, sofern der Gehalt des Wassers an Salzen oder anderen Fremdstoffen im Hinblick auf die beabsichtigte Verwendung tolerabel ist.

15

Die Komponente C) der erfindungsgemäßen Stärkemischung

Die Komponente C) der erfindungsgemäßen Mischung ist eine essentielle Komponente.

20

Die Komponente C) ist in der Mischung der Erfindung in einer Menge von 0,5 bis 35 Gew.-% (w/w) enthalten.

- Bevorzugte Mischungen ergeben sich dann, wenn die Komponente C) in einer Menge von wenigstens 1 Gew.-% (w/w) in der Mischung enthalten ist.

25

Von besonderem Interesse sind auch thermoplastische Mischungen, worin die Komponente C) in einer Menge im Bereich von 2,5 bis 30 Gew.-% (w/w) enthalten ist.

- 30 Besonders zweckmäßig sind thermoplastische Mischungen, worin die Komponente C) in einer Menge im Bereich von 5 bis 25 Gew.-% (w/w) enthalten ist.

Bei der Komponente C) handelt es sich um Lignin. Dies ist ein natürlicher, hochmolekularer aromatischer Stoff, der in verholzenden Pflanzen die Räume zwischen den Zellmembranen ausfüllt und zu Holz werden läßt. In diesem Zusammenhang wird auch von Lignifizierung bzw. Verholzung gesprochen.

5

Insbesondere kommen dem Lignin die Aufgaben zu Flüssigkeitshaushalt der Pflanze zu kontrollieren, Festigkeit zu verleihen, sowie Resistenz gegenüber Mikroorganismen aufzubauen.

10 Einsetzbar mit der Erfindung sind alle aus der Natur gewinnbaren Lignine.

Die Struktur des Lignins ist als höhermolekularer Abkömmling des Phenylpropans aufzufassen. Durch verschiedene Verknüpfungsmöglichkeiten entstehen Lignan- und Cumarin-Strukturen, cycl. Ether, Lactone u.a. mehr.

15

Bevorzugt werden solche mit einem Molekulargewicht von ca. 5.000 bis 10.000 Dalton.

Ebenso bevorzugt sind Alkali-Lignine.

20

Nachdem bislang die Verwendung von Alkali-Lignin als Bindemittel für Preßplatten auf Holz- u. Cellulosebasis, als Dispergiermittel, zur Klärung von Zucker-Lösungen, zur Stabilisierung von Asphaltemulsionen und zur Schaumstabilisierung bekannt war, ist die erfindungsgemäße Verwendung besonders erstaunlich.

25

Dabei ist besonders hervorzuheben, daß Lignin sowohl den Weichmacher ganz oder teilweise ersetzen kann als auch die Möglichkeit eröffnet, den aus den thermoplastischen Formmassen herstellbaren Produkten einen für bestimmte Anwendungen erwünschten aromatischen Geruch zu verleihen.

Die Komponente D) der erfindungsgemäßen Stärkemischung

Die Komponente D) ist optional in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten.

- 5 Die Menge der Komponente D) ist dann von Bedeutung, wenn die Menge an C) selbst bei höheren mechanischen und/oder thermischen Energien nicht ausreicht, einen genügenden Weichmachereffekt zu erzielen. Ein oder mehrere Weichmacher sind in der Komposition der Erfindung in einer Menge im Bereich bis zu 50 Ge-
10 wichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C), enthalten.

Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Mischung, die 5 bis 30 Teile Weichmacher aufweist. In diesem Bereich ist die Plastifizierung besonders gut. Überschreitet der Weichmachergehalt eine Menge, die 50 Gewichtsteilen entspricht, wird keine nen-
15 nenswert bessere Plastifizierung der Mischung beobachtet.

Günstig sind auch Weichmachermengen im Bereich von 7,5 bis 25 Gewichtsteilen, besonders zweckmäßig sind Gehalte an Weichmachern im Bereich von 10 bis 20
20 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C).

Grundsätzlich sind im Rahmen der Erfindung die Begriffe Weichmachungs-, Plastifi-
25 kations-, Plastifizierungs-, oder Elastifizierungsmittel gleichbedeutend mit Weichmacher.

Einsetzbar sind alle indifferenten, vorzugsweise organischen, Substanzen mit im
allgemeinen geringem Dampfdruck, welche ohne chemische Reaktion, vorzugswei-
se durch ihr Löse- und Quellvermögen, und, aber auch ohne ein solches, mit den
Komponenten A) in physikalische Wechselwirkung treten und bevorzugt ein homo-
30 genes System mit diesen bilden.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente D) verleiht der Mischung vorzugsweise eine erniedrigte Einfriertemperatur, erhöhtes Formveränderungsvermögen, erhöhte elastische Eigenschaften, verringerte Härte und ggf. gesteigertes Haftvermögen.

5

Bevorzugte Weichmacher gemäß der Erfindung sind geruchlos, farblos, licht-, kälte- und wärmebeständig, gering hygroskopisch, wasserbeständig, nicht gesundheitsschädlich, schwer brennbar und möglichst wenig flüchtig, neutral reagierend, mit Polymeren und Hilfsstoffen mischbar und weisen ein gutes Gelierverhalten auf. Insbesondere sollen sie gegenüber den Komponenten A) Verträglichkeit, Geliervermögen und weichmachende Wirksamkeit aufweisen.

10

Weiter sollen die erfindungsgemäß als Komponente D) einsetzbaren Verbindungen eine geringe Migration aufweisen, was insbesondere für Anwendungen der erfindungsgemäßen Formkörper im Lebensmittelbereich von Bedeutung ist.

15

Zu besonders bevorzugten weichmachenden Komponenten D) gehören unter anderem Dimethylsulfoxid, 1,3-Butandiol, Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diglyzerid, Diglycolether, Formamid, N,N-Dimethylformamid, N-Methylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylacetamid und/oder N,N'-Dimethylharnstoff.

20

Besonders zweckmäßig sind auch Polyalkylenoxid, Glycerinmono-, di-, oder -triacetat, Sorbitol, oder andere Zuckeralkohole, wie Erythrit, Zuckersäuren, Polyhydroxysäuren, Saccharide, wie Glucose, Fructose oder Saccharose, sowie Zitronensäure und seine Derivate.

25

Die Komponente E) der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung auf Biopolymerbasis

30 Die Komponente E) der erfindungsgemäßen Mischung ist optional. Es kann sich um einen oder mehrere Stoffe handeln, welche insgesamt als Komponente E) in Men-

gen bis zu 200 Gewichtsteilen, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Teile der Summe der Komponenten A) bis C), einsetzbar sind.

5 Zu üblichen Zuschlagstoffen oder Additiven gehören unter anderem Füllstoffe, Gleitmittel, die von den unter D) genannten Weichmachern verschieden sind, Flexibilisierungsmittel, Pigmentierungsmittel, Farbstoffe, Entformungsmittel und andere.

10 Als Füllstoff geeignet sind beispielsweise synthetische Polymere, die nahezu in der Mischung löslich sind, wie etwa auf Milchsäure basierende Polymere, wie [®]Lacea der Firma Mitsui, [®]Resomer der Firma Boehringer Ingelheim, sowie weitere Polymere auf der Basis von Milchsäure und artverwandte Polymere der Milchsäure, der Firmen Wako Pure Chemical Industries Ltd., Medisorb Co., Birmingham Polymers, Inc., Polysciences Inc., Purac Biochem BV, Ethicon, Cargill oder Chronopo, wobei ein-
15 sichtig ist, daß diese Aufzählung nicht einer absoluten Vollständigkeit entsprechen kann. Weiterhin Verwendung finden können bioabbaubare Polyester, deren Grundbausteine von der Milchsäure oder Glykolsäure verschieden sind, jedoch bevorzugt aus physiologisch unbedenklichen Hydroxycarbonsäuren bestehen. In diesem Zusammenhang kann ein Copolyester auf Basis von Hydroxybutter- und Hydroxyvaleriansäure, [®]Biopol, als ein solcher Vertreter genannt werden.

20 Weiter wird vorgeschlagen, mindestens einen anorganischen Füllstoff, wie beispielsweise Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, SiO₂, TiO₂ usw. zuzusetzen.

25 Zum Einfärben der Mischung eignen sich insbesondere organische oder anorganische Pigmente, besonders auch biokompatible, also als unbedenklich für lebende Organismen einzustufende sog. Perlglanzpigmente, basierend auf Silikatstrukturen, die damit prinzipiell als eßbar einzustufen sind und in Mengen zwischen 0,001 und 10 Gewichtsteilen eingesetzt werden.

30 Zur Verbesserung der Flieseigenschaften eignen sich insbesondere tierische oder pflanzliche Fette und/oder Lecithine, die vorzugsweise in hydrogenierter Form ver-

wendet werden, wobei diese Fette und sonstigen Fettsäurederivate vorzugsweise einen Schmelzpunkt von größer 50 °C aufweisen.

Um die Hydrophilie und damit die Wasserunbeständigkeit der thermoplastisch verarbeitbaren Mischung während und nach der Verarbeitung zu reduzieren, kann dem Gemisch ein Vernetzungsmittel in untergeordneten Mengen zugesetzt werden, um die Stärke chemisch zu modifizieren. Vorzugsweise werden hierzu Alkylsiloxane in Mengen bis zu 5 Gewichtsteilen eingesetzt.

- 10 Als Vernetzungsmittel eignen sich unter anderem auch, zwei- oder mehrwertige Carbonsäuren sowie deren Anhydride, Säurehalogenide von zwei- oder mehrwertige Carbonsäuren, Säureamide von zwei- oder mehrwertige Carbonsäuren, Derivate von zwei- oder mehrwertige anorganischen Säuren, Epoxide, Formaldehyd und/oder Harnstoffderivate, Divinylsulfone, Isocyanate, Oxoverbindungen und/ Cyanamid,
- 15 wobei sich diese Verbindungen auch besonders zur chemischen Modifizierung im Anschluß an die thermoplastische Verarbeitung eignen und somit zur weiteren Verbesserung insbesondere der mechanischen Eigenschaften beitragen können.

- Weiters kann die Mischung der Erfindung auch eine Komponente E') aufweisen. Die
- 20 Komponente E') ist mithin wie die Komponente E) optionaler Bestandteil der erfindungsgemäßen Mischung.

- Hierbei handelt es sich um Phosphate, die zur weiteren Verbesserung der Plastifizierung der Biopolymermischung und zur Steigerung der mechanischen Eigenschaften der resultierenden Produkte nützlich sein können.
- 25

- Bei der Komponente E') handelt es sich gemäß der Erfindung wie erwähnt um Phosphate. Hierunter werden im Rahmen der Erfindung Salze und Ester der verschiedenen Phosphorsäuren verstanden. Bei weitem bevorzugt sind für die Erfindung allerdings die Salze der verschiedenen Phosphorsäuren. Erfindungsgemäß können als Komponente E') ein oder mehrere Salze und/oder Ester der verschiede-
- 30

nen Phosphorsäuren, mithin also ein oder mehrere Phosphate die Komponente E') bilden.

Als Komponente E') kommen mit gutem Erfolg unter anderem Ortho-Phosphate der allg. Formeln $M^I\text{H}_2\text{PO}_4$ (z.B. NaH_2PO_4) und $M^{II}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [z.B. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$], sekundäre Ortho-Phosphate der allgemeinen Formeln $M^I_2\text{HPO}_4$ oder $M^{II}\text{HPO}_4$ (z.B. K_2HPO_4 , CaHPO_4) oder tertiäre Ortho- Phosphate der allgemeinen Formeln $M^I_3\text{PO}_4$ oder $M^{II}_3(\text{PO}_4)_2$ [z.B. Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], wobei M^I für ein einwertiges Kation wie beispielsweise $^*\text{NRR}'\text{R}''\text{R}'''$, worin R, R', R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ -Alkyl, linear oder verzweigt, $(\text{C}_4\text{-C}_8)$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl stehen, Alkalimetallion, bevorzugt Na^+ oder K^+ , M^{II} für ein zweiwertiges Kation, vorzugsweise Erdalkalimetallion, besonders bevorzugt Ca^{2+} steht, zum Einsatz.

Von besonderem Interesse als Komponente E') ist ferner die sich von den sauren Salzen der Orthophosphorsäure ableitende Gruppe der beim Erhitzen durch Wasseraustritt entstehenden kondensierten Phosphate, welche sich wiederum in Metaphosphate (systematische Bezeichnung: cyclo-Polyphosphate) und Polyphosphate (systematische Bezeichnung: catena-Polyphosphate) unterteilen lassen.

Zu bevorzugten Vertretern sind neben anderen das Grahamsche Salz, Kurrolsche Salz und Maddrellsche Salz sowie Schmelz- oder Glühphosphate zu zählen.

Besonders zweckmäßige Modifizierungsmittel E') sind unter anderem Metaphosphate der allgemeinen Formel $M^I_n[\text{P}_n\text{O}_{3n}]$, worin M^I ein einwertiges Kation, bevorzugt Metallion, zweckmäßig Alkalimetallion, bevorzugt Na^+ oder K^+ , oder $^*\text{NRR}'\text{R}''\text{R}'''$, worin R, R', R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, $(\text{C}_1\text{-C}_8)$ -Alkyl, linear oder verzweigt, $(\text{C}_4\text{-C}_8)$ -Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht und n eine ganze natürliche positive Zahl bedeutet, vorzugsweise im Bereich zwischen 3 und 10. Hiervon wiederum sind solche Metaphosphate zu bevorzugen,

worin n 3, 4 oder 5 und M^I Natrium oder Kalium ist. Am meisten bevorzugt sind Natriumtrimetaphosphat, Natriumtetrametaphosphat und Natriumpentametaphosphat.

Vorteilhafte Mischungen ergeben sich auch mit Polyphosphaten der allgemeinen

- 5 Formel $M^I_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$ oder $M^I_n[H_{2n}P_nO_{3n+1}]$, worin M^I ein einwertiges Kation, bevorzugt Metallion, zweckmäßig Alkalimetallion, bevorzugt Na⁺ oder K⁺, oder ⁺NRR'R''R''', worin R, R', R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, linear oder verzweigt, (C₄-C₈)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht und n eine ganze natürliche positive Zahl größer 2 ist. Bevorzugt hiervon sind
- 10 Natrium und Kaliumpolyphosphate, bei denen n > 10 ist.

Es können auch Mischungen mit günstigen Eigenschaften erhalten werden, wenn als Komponente E') Polyphosphate der allgemeinen Formel $M^I_{n+2}[P_nO_{3n+1}]$, worin M^I ein einwertiges Kation, bevorzugt Metallion, zweckmäßig Alkalimetallion, bevorzugt

- 15 Na⁺ oder K⁺, oder ⁺NRR'R''R''', worin R, R', R'' und R''' unabhängig voneinander gleich oder verschieden für Wasserstoff, (C₁-C₈)-Alkyl, linear oder verzweigt, (C₄-C₈)-Aryl, vorzugsweise Phenyl, steht und n eine ganze natürliche positive Zahl im Bereich zwischen 3 und 10 ist, eingesetzt werden. Unter anderem ist hiervon Pentanatriumtripolyphosphat bevorzugt.

20

Eine günstige Abwandlung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung ergibt sich dadurch, daß die Komponente E') Natriumtrimetaphosphat, Natriummetaphosphat, Natriumpolyphosphat und/oder Natriumhexametaphosphat, vorzugsweise Natriumpolyphosphat, ist.

25

Die Mischungen der Erfindung können über die Zusammensetzung in Gewichtsprozent charakterisiert werden.

Es versteht sich jedoch, daß die Mischungskomponenten beim Vermischen in

- 30 Wechselwirkung miteinander treten und daß gegebenenfalls in der fertigen thermo-

plastischen Mischung auf Basis von Biopolymeren, die eine oder andere Komponente in veränderter Form vorliegen kann.

Insofern ist Gegenstand der Erfindung auch eine thermoplastische Mischung auf

- 5 Basis von Biopolymeren, die erhältlich ist durch Bereitstellen und Mischen von
- A) 100 Gew.-Teilen eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer polymerer Materialien aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine, vorzugsweise wenigstens einer beliebigen nativen, chemisch modifizierten, fermentativen, rekombinanten und/oder durch Biotransfor-
- 10 mation hergestellten Stärke und/oder von Derivaten der genannten Stärken;
- B) 10 bis 100 Gew.-Teilen Wasser;
- C) 1 bis 100 Gew.-Teilen Lignin;
- D) gegebenenfalls bis 50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten A) bis C), eines oder mehrerer Weichmacher;
- 15 E) gegebenenfalls bis zu 200 Gew.-Teilen, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Summe der Komponenten A) bis C), weiterer üblicher Zusätze;
- wobei das Mischen der Komponenten unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie in die thermoplastische Mischung erfolgt.

20

Dabei ist hervorzuheben, daß die Komponenten A) bis E) der erfindungsgemäßen Mischung derart miteinander vermengt werden, daß das Mischen unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie in die thermoplastische Mischung erfolgt.

25

Vorzugsweise erfolgt die Einbringung der mechanischen und der thermischen Energie gleichzeitig, z.B. durch Arbeiten unter erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften auf die zu plastifizierende thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren, vorzugsweise Stärkebasis.

Im allgemeinen gilt, daß eine bessere Homogenität der Mischungen bei höheren Temperaturen resultiert. Allerdings sollen die Temperaturen nicht zu hoch liegen, um unnötige Verfärbungen oder Zersetzung der Formmassen zu vermeiden.

In diesem Zusammenhang ist die thermoplastische Mischung der Erfindung in bevorzugter Abwandlung erhältlich durch Mischen bei Temperaturen im Bereich von > 5 60 °C bis 220 °C.

Grundsätzlich steigt die Homogenisierung der Mischung mit der eingebrachten Leistung an. D. h. je höher die eingebrachte Leistung in das Mischaggregat ist, um so besser erfolgt die Homogenisierung der thermoplastischen Stärkemischung.

10 Eine weitere Modifikation der Erfindung sieht daher eine durch Mischen unter Einwirkung von stark scherenden Mischaggregaten erhältliche thermoplastische Mischung vor, wobei die in die Mischung eingebrachte Energie insbesondere an der Leistung der verwendeten Verarbeitungsmaschinen abgeleitet werden kann. So ist eine Verarbeitung vor allem mit Apparaturen möglich, deren Plastifizierungselement 15 mit Drehmomenten ausgestattet sind, die Drehmomente im Bereich von 5 bis 300 Nm (1 Newton Meter) aufweisen. Als vorteilhaft hat sich eine Verarbeitung bei einem Drehmoment im Bereich von 10 bis 100 Nm erwiesen. Bevorzugt wird die Verarbeitung in einem Bereich des Drehmomentes von 20 bis 40 Nm.

Eine besonders günstige Aufnahme von thermischer und/oder mechanischer Energie durch die Mischung wird erreicht, wenn man die Bestandteile der Mischung gemäß der Erfindung in einer Kunststoffverarbeitungsmaschine, wie beispielsweise einem Extruder, Knetter oder ähnlichen Aggregaten mischt und homogenisiert.

Das Verfahren kann vorzugsweise auf Ein- oder Zweischnellenextrudern durchgeführt werden. Diese sind vorzugsweise aus einzelnen Gehäusen zusammengesetzt, die temperierbare Mäntel aufweisen. Die Gestaltung der Schnellen unterliegt 25 keiner Beschränkung, es können Fördererlemente (mit oder ohne Schubkanten), Knetelemente und/oder Mischelemente vorhanden sein. Darüber hinaus ist es möglich und häufig vorteilhaft teilweise, d. h. abschnittsweise stauende oder rückfördernde Elemente im Extruder zu verwenden, um Verweilzeit und Mischungseigenschaften 30 zu beeinflussen und zu steuern.

Auch die Reihenfolge der Mischung der Ingredienzen A) bis E) kann unter bestimmten Vorzeichen eine besondere Bedeutung haben.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung einer thermoplastische Mischung auf von Biopolymeren, vorzugsweise Stärkebasis, bei dem

5 man

A) 100 Gew.-Teile eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer polymerer Materialien aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine, vorzugsweise wenigstens einer beliebigen nativen, chemisch modifizierten, fermentativen, rekombinanten und/oder durch Biotransfor-

10 mation hergestellten Stärke und/oder von Derivaten der genannten Stärken;

B) 10 bis 100 Gewichtsteile Wasser;

C) 1 bis 100 Gewichtsteile Lignin; und

D) gegebenenfalls bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C), mindestens eines Weichmachers;

15 E) gegebenenfalls bis zu 200 Gewichtsteile, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C), weiterer üblicher Zusätze;

bereitstellt und miteinander vermischt,

wobei man die Komponenten unter Einbringung von thermischer und mechanischer

20 Energie in die Mischung, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften auf die Mischung, thermoplastifiziert.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse läßt sich nach den bekannten Verarbeitungsverfahren zu Produkten verarbeiten. So kann sie z. B. in einem ersten

25 Schritt granuliert oder pelletisiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Granulat, das durch Extrusion und Politisierung aus der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung erhältlich ist.

30 Außerdem können entweder direkt oder durch erneutes thermoplastisches Verarbeiten eines sich thermoplastisch verhaltenden Granulats biologisch gut abbaubare

Formteile oder Folien mit verbesserten Eigenschaften, beispielsweise verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden.

Schließlich gehört zur Erfindung insbesondere auch die Verwendung der thermoplastischen Mischungen zur Herstellung von Formteilen oder Folien.

- 5 Insgesamt decken die erfindungsgemäßen Produkte damit eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ab. Hierzu gehören im einzelnen unter anderem Klebstoffadhäsive für Papier und Wellpappe, Formkörper, die durch Spritzguß hergestellt werden, vor allem Stäbe, Rohre, Flaschen, Kapseln, Granulate, Lebensmittelzusatzstoffe, Filme, als Überzüge oder freistehende Filme, auch als Lamine, vor allem Folien,
- 10 Verpackungsmaterialien, Beutel, Retardmaterialien zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen im allgemeinen, insbesondere Pharmaka, Pestizide oder andere in der Agrokultur eingesetzte Wirkstoffe, Dünger, Aromastoffe etc. Dabei kann die Freigabe der aktiven Substanz aus Filmen, Folien, Preßlingen, Partikeln, Mikropartikeln, Stäbchen oder anderen Extrudaten oder sonstigen Formkörpern erfolgen.

- 15 Weitere bevorzugte Anwendungen umfassen Lebensmittelverpackungen, insbesondere Wurst- oder Käsehüllen, Absorber, Puder und dergleichen.

- In einer besonderen Ausführungsform werden die thermoplastischen Mischungen
- 20 gemäß der Erfindung zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen, wie etwa Tabletten oder Dragées, verwendet.

- Eine weitere zweckmäßige und besonders günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung betrifft die Herstellung von Formkörpern, die
- 25 sich zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon eignen.

- Noch eine herausragende Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung ist in der Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft an-
- 30 gesiedelt.

In weiters besonderer Abwandlung sieht die Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Mischung zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Lebensmittelanwendung vor.

- 5 Noch eine spezielle erfindungsgemäße Verwendung der thermoplastischen Mischung liegt in der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.

- 10 Eine weiterhin ausgesprochen günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung ergibt sich bei der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.

- 15 Schließlich ist auch eine Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung besonders vorteilhaft, bei der Flach- oder tubulare Folien zur Verwendung als Lebensmittelhüllen für Wurst und Käse hergestellt werden.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen den Gegenstand der Erfindung.

20 Beispiel 1

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus Kartoffelstärke, Lignin, Glyzerin und Glyoxal:

- 25 Die Verbindungen werden in einem handelsüblichen Knetaggregat hergestellt (Brabender Knetter). Das Knetaggregat wird auf 100 °C aufgeheizt. 30 g Kartoffelstärke (Toffena der Fa. Südstärke) werden vorgelegt. Dann werden 15 g Wasser zugegeben und mit der vorgelegten Stärke homogenisiert. Nach ca. 5 Minuten werden 3 g Lignin und 9 g Glyzerin zugegeben. Nach weiteren 5 Minuten werden 3 g Glyoxal
30 (40 %ige wäßrige Lösung) hinzuaddiert. Nach ca. 10 Minuten und erfolgter Homogenisierung wird die Formmasse entnommen, während das Gerät noch in heißem Zu-

stand ist. Die Formmasse ist bernsteinfarben, überwiegend homogen und läßt sich direkt weiterverarbeiten.

Mit Hilfe einer Presse (siehe Beispiel 2) lassen sich über das Aufschmelzen der Formmasse homogene transparente feste Folien mit außergewöhnlicher Bruchfestigkeit erhalten. Die Folien zeichnen sich durch eine organische Oberfläche, d.h. eine sich angenehm anfassende Rauigkeit und natürliche Strukturiertheit aus. Die Folien haben einen angenehmen aromatischen, leicht süßlichen Geruch.

10 Beispiel 2

Herstellung von Folien mittels Preßtechnik aus thermoplastischen Formmassen, die Lignin enthalten:

- 15 Hierzu wird eine handelsübliche Presse der Fa. Schwabenthan (Polystat 300 S) verwendet. Die Presse wird auf 100 °C vorgeheizt. Die Probenpräparation erfolgt in einer „Sandwich-Technik“ zwischen zwei gewebeverstärkte Polytetrafluorethylen (PTFE, ®Teflon), die mit einem etwa 100 mm dicken metallischen Rahmen auf Abstand gehalten werden. Etwa 2 g der im Knetter hergestellten Masse werden bei der
- 20 Präparation in Mitte der unteren Folie plaziert. Die Probe wird 5 Minuten bei 100 °C und einem Druck von 1 t temperiert. Anschließend wird die Probe bei 100 °C für 5 Minuten und einem Druck von 10 t gepreßt. Dies entspricht einem Druck von 200 bar. Die Presse wird entlastet und die Probe wird an eine andere Presse zwecks Abkühlung überführt. Hierbei handelt es sich um eine wassergekühlte Presse der
- 25 Fa. Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge. Während des Abkühlvorgangs über eine Zeit von 2 Minuten wird ein Druck von 50 bar angelegt. Im Anschluß kann die Probe entnommen werden, um sie für weitere Untersuchungen einzusetzen. Anzumerken ist, daß die Lagerung an der Luft je nach der Hydrophilie der verwendeten Materialien Alterungserscheinungen aufweist, die auf schwankende
- 30 Wasserinhalte zurückzuführen ist.

Beispiel 3

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus Kartoffelstärke, Casein, Lignin, Glyzerin und Natriumpolyphosphat:

5

Die Verbindungen werden in einem handelsüblichen Knetaggregat hergestellt (Brabender Knetter). Das Knetaggregat wird auf 100 °C aufgeheizt. 30 g Kartoffelstärke (Toffena der Fa. Südstärke) und 6 g Casein werden im Knetter vorgelegt. Dann werden 15 g Wasser zugegeben und mit der vorgelegten Mischung aus Stärke und Protein homogenisiert. Nach ca. 5 Minuten werden 3 g Lignin und 6 g Glyzerin zugegeben. Nach weiteren 5 Minuten werden zunächst 0,9 g Na₂CO₃ in 2 ml Wasser hinzugeben und anschließend 1,2 g Natriumpolyphosphat (Riedel de Ha) gelöst in 5 ml Wasser. Nach ca. Weiteren 10 Minuten und erfolgter Homogenisierung wird die Formmasse entnommen, während das Gerät noch in beheiztem Zustand ist. Die Formmasse ist braun, überwiegend homogene Formmasse.

15

Diese Formmasse eignet sich aufgrund ihrer Festigkeit überwiegend zur Verarbeitung im Spritzgußverfahren und führt zu sehr formstabilen Gegenständen.

Beispiel 4

20

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus Maisstärke, Lignin, Cellulose, Glyzerin und Glyoxal:

Die Verbindungen werden in einem handelsüblichen Knetaggregat hergestellt (Brabender Knetter). Das Knetaggregat wird auf 130 °C aufgeheizt. 20 g Lignin werden vorgelegt. Dann werden 15 g Wasser zugegeben und mit dem vorgelegten Lignin homogenisiert. Nach etwa 15 Minuten 20 g Maisstärke (Maize Starch der Fa. National Starch) hinzugefügt und 15 Minuten geknetet. Dann werden 1 g Cellulosepulver und ca. 3 Minuten danach werden 8 g Glyzerin hinzuaddiert. Zu der homogenisierten Masse werden 0,4 g Glyoxal (40 %ige wäßrige Lösung) hinzugefügt. Nach ca. 10 Minuten wird die Formmasse aus dem noch beheizten Gerät entnommen. Die

25

30

Formmasse ist dunkel gefärbt, weich, homogen, flexibel und läßt sich zu Formkörnern und Folien weiterverarbeiten.

Beispiel 5

5

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus Kartoffelstärke, Lignin und Glyzerin:

Die Verbindungen werden in einem handelsüblichen Knetaggregat hergestellt (IKA Duplex Knetter). Das Knetaggregat wird auf 130 °C aufgeheizt. 150 g Kartoffelstärke (Toffena der Fa. Südstärke) werden im Knetter vorgelegt. Dann werden 90 g Wasser zugegeben und mit der vorgelegten Stärke homogenisiert. Nach ca. 20 Minuten werden 22,5 g Lignin. Es wird 10 Minuten geknetet. Dann werden 22,5 g Glyzerin zugegeben. Nach weiteren 10 Minuten, wenn eine homogene Massen entstanden ist, wird der Versuch beendet. Die thermoplastische Formmasse wird in noch heißem Zustand des Gerätes entnommen. Die Formmasse ist braun, homogen, flexibel Formmasse.

Diese Formmasse eignet sich aufgrund ihrer Festigkeit überwiegend zur Verarbeitung im Spritzgußverfahren und führt zu sehr formstabilen Gegenständen.

Weitere Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgenden Patentansprüchen.

Patentansprüche

- 5 1. Thermoplastische Mischung auf Basis von Biopolymeren zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern mit verbesserten Eigenschaften, insbesondere verbesserten mechanischen Eigenschaften, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer wirksamen Menge Lignin.
- 10 2. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Stärke basiert.
3. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Lignin zu Biopolymer, vorzugsweise Stärke, im
15 Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 100 und 1 : 2, ist.
4. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Biopolymer native, chemisch modifizierte, fermentativ erhaltene, rekombinant erhaltene und/oder durch Biotrans-
20 formation hergestellte Stärke ist, daß es ein Derivat der genannten Stärkesorten ist oder daß es sich um Mischungen von einer oder mehreren der vorgenannten Stärken und/oder Derivaten von Stärke handelt.
5. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden
25 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lignin ein Alkali-Lignin ist.
6. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend
 - F) 33 - 90 Gew.-% (w/w) eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher,
30 biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer, polymerer Materialien (Biopolymere) ausgewählt aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine;
 - G) 5 - 35 Gew.-% (w/w) Wasser;
 - H) 0,5 - 35 Gew.-% (w/w) Lignin;

wobei die Komponenten A) bis C) zusammen 100 Gew.-% ergeben;
sowie gegebenenfalls

I) bis 50 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis C), eines oder mehrerer Weichmacher; und

5 J) bis 200 Gewichtsteile, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Summe der Komponenten A) bis E), weiterer üblicher Zusätze.

10 7. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) in einer Menge von wenigstens 1 Gew.-% (w/w) in der Mischung enthalten ist.

8. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C) in einer Menge im Bereich von 2,5 bis 25 Gew.-% (w/w)
15 in der Mischung enthalten ist.

9. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5,
erhältlich durch Bereitstellen und Mischen von
20 A) 100 Gew.-Teilen eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer polymerer Materialien aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine, vorzugsweise wenigstens einer beliebigen nativen, chemisch modifizierten, fermentativen, rekombinanten und/oder durch Biotransformation hergestellten Stärke und/oder von Derivaten
25 der genannten Stärken;

B) 10 bis 100 Gew.-Teilen Wasser;

C) 1 bis 100 Gew.-Teilen Lignin;

D) gegebenenfalls bis 50 Gew.-Teilen eines oder mehrerer Weichmacher;
und

30 E) gegebenenfalls bis zu 200, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-Teilen, weiterer üblicher Zusätze;

wobei das Mischen der Komponenten unter Einbringung von thermischer und mechanischer Energie in die thermoplastische Mischung erfolgt.

10. Thermoplastische Mischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß
5 sie durch Mischen bei Temperaturen im Bereich von $> 60^{\circ}\text{C}$ bis etwa 220°C erhältlich ist.
11. Thermoplastische Mischung nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch Mischen unter
10 Einwirkung von stark scherenden, Plastifizierungselemente aufweisenden Mischaggregaten erhältlich ist, wobei mit den Plastifizierungselementen Drehmomente im Bereich von 10 bis 100 Nm, vorzugsweise 20 bis 40 Nm, erzielbar sind.
12. Verfahren zu Herstellung einer thermoplastischen Mischung auf Basis von Biopolymeren, insbesondere auf Stärkebasis, bei dem man
15 A) 100 Gew.-Teile eines oder mehrerer physiologisch unbedenklicher, biologisch abbaubarer, thermoplastisch verarbeitbarer polymerer Materialien aus der Gruppe der Polysaccharide und Proteine, vorzugsweise wenigstens einer beliebigen nativen, chemisch modifizierten, fermentativen, rekombinanten
20 und/oder durch Biotransformation hergestellten Stärke und/oder von Derivaten der genannten Stärken;
B) 10 bis 100 Gewichtsteile Wasser;
C) 1 bis 100 Gewichtsteile Lignin; und
25 D) gegebenenfalls bis 50 Gewichtsteile mindestens eines Weichmachers;
E) gegebenenfalls bis zu 200 Gewichtsteile, vorzugsweise nicht mehr als 100 Gew.-Teile weitere übliche Zusätze;
bereitstellt und miteinander vermischt,
wobei man die Komponenten unter Einbringung von thermischer und mecha-
30 nischer Energie in die Mischung, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur und gleichzeitiger Ausübung von Scherkräften auf die Mischung, thermoplastifiziert.

13. Granulat erhältlich aus der thermoplastischen Mischung gemäß den vorhergehenden Ansprüchen 1 bis 11 durch Extrusion und Politisierung.
14. Biologisch abbaubares Formteil oder Folie mit verbesserten Eigenschaften, vorzugsweise verbesserten mechanischen Eigenschaften, aufweisend die thermoplastische Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.
15. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Formteilen oder Folien.
16. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen.
17. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Formkörpern zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon.
18. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft.
19. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Lebensmittelanwendung.
20. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.
21. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.

22. Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß den Ansprüchen 1 bis 11 zur Herstellung von Flach- oder tubularen Folien zur Verwendung als Lebensmittelhüllen für Wurst und Käse.
- 5 23. Verwendung von Lignin zur Verbesserung der Eigenschaften, insbesondere der mechanischen Eigenschaften, von thermoplastischen Werkstoffen auf Basis von Biopolymeren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L3/02 C08L89/00 C08L97/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 06785 A (SILBIGER JAKOB) 19 February 1998 see claims 1-18; examples 1-3 ---	1-23
X	WO 95 04111 A (RETENBACHER MARKUS ; MUNDIGLER NORBERT (AT)) 9 February 1995 see claims 1, 28 ---	1, 23
X	GB 476 344 A (THE MEAD CORPORATION) 7 December 1937 see page 3, line 111 - page 4, line 55 ---	1, 6, 9, 12, 23
X	DE 43 31 747 A (WUENNING PAUL) 23 March 1995 see claims 1, 5; examples 1-4 ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1998

Date of mailing of the international search report

22/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/EP 98/03922

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 40 14 176 A (VOSS MORITZ VON ;WASSERSCHIED PETER (DE); IBACH VERWALTUNG (DE)) 7 November 1991 see claims 1-9; example 1 -----	1
X	US 2 355 180 A (MARC DE BECKER REMY) 8 August 1944 see claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03922

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9806785	A	19-02-1998	NONE	
WO 9504111	A	09-02-1995	AT 399883 B	25-08-1995
			AT 151293 A	15-12-1994
			AT 164179 T	15-04-1998
			AU 7534094 A	28-02-1995
			BR 9407204 A	17-09-1996
			CA 2168221 A	09-02-1995
			CN 1131957 A	25-09-1996
			CZ 9600250 A	12-06-1996
			DE 59405489 D	23-04-1998
			EP 0712428 A	22-05-1996
			ES 2115253 T	16-06-1998
			HU 73824 A	30-09-1996
			JP 9500924 T	28-01-1997
			PL 312791 A	13-05-1996
GB 476344	A		NONE	
DE 4331747	A	23-03-1995	AT 163304 T	15-03-1998
			CZ 9600822 A	11-09-1996
			DE 59405279 D	26-03-1998
			WO 9508594 A	30-03-1995
			EP 0720634 A	10-07-1996
			ES 2115258 T	16-06-1998
			HU 75658 A	28-05-1997
DE 4014176	A	07-11-1991	AT 113631 T	15-11-1994
			DE 59103434 D	08-12-1994
			DK 527159 T	18-04-1995
			WO 9117199 A	14-11-1991
			EP 0527159 A	17-02-1993
			ES 2066438 T	01-03-1995
US 2355180	A	08-08-1944	NONE	

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Inte. Aktenzeichen

PCT/EP 98/03922

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L3/02 C08L89/00 C08L97/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 98 06785 A (SILBINGER JAKOB) 19. Februar 1998 siehe Ansprüche 1-18; Beispiele 1-3 ---	1-23
X	WO 95 04111 A (RETENBACHER MARKUS ;MUNDIGLER NORBERT (AT)) 9. Februar 1995 siehe Ansprüche 1,28 ---	1,23
X	GB 476 344 A (THE MEAD CORPORATION) 7. Dezember 1937 siehe Seite 3, Zeile 111 - Seite 4, Zeile 55 ---	1,6,9, 12,23
X	DE 43 31 747 A (WUENNING PAUL) 23. März 1995 siehe Ansprüche 1,5; Beispiele 1-4 ---	1
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 40 14 176 A (VOSS MORITZ VON ;WASSERSCHIED PETER (DE); IBACH VERWALTUNG (DE)) 7. November 1991 siehe Ansprüche 1-9; Beispiel 1 -----	1
X	US 2 355 180 A (MARC DE BECKER REMY) 8. August 1944 siehe Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 98/03922

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9806785 A	19-02-1998	KEINE	
WO 9504111 A	09-02-1995	AT 399883 B	25-08-1995
		AT 151293 A	15-12-1994
		AT 164179 T	15-04-1998
		AU 7534094 A	28-02-1995
		BR 9407204 A	17-09-1996
		CA 2168221 A	09-02-1995
		CN 1131957 A	25-09-1996
		CZ 9600250 A	12-06-1996
		DE 59405489 D	23-04-1998
		EP 0712428 A	22-05-1996
		ES 2115253 T	16-06-1998
		HU 73824 A	30-09-1996
		JP 9500924 T	28-01-1997
		PL 312791 A	13-05-1996
GB 476344 A		KEINE	
DE 4331747 A	23-03-1995	AT 163304 T	15-03-1998
		CZ 9600822 A	11-09-1996
		DE 59405279 D	26-03-1998
		WO 9508594 A	30-03-1995
		EP 0720634 A	10-07-1996
		ES 2115258 T	16-06-1998
		HU 75658 A	28-05-1997
DE 4014176 A	07-11-1991	AT 113631 T	15-11-1994
		DE 59103434 D	08-12-1994
		DK 527159 T	18-04-1995
		WO 9117199 A	14-11-1991
		EP 0527159 A	17-02-1993
		ES 2066438 T	01-03-1995
US 2355180 A	08-08-1944	KEINE	